第６講　理論化学＋無機化学⑥

1　次のⅠ，Ⅱの各問に答えよ。必要があれば以下の値を用いよ。

元　素	H	C	O	Cu	Br	I
原子量	1.0	12.0	16.0	63.5	79.9	127

Ⅰ　次の文章を読み，問**ア**～**カ**に答えよ。

２価の銅イオン(Cu^{2+})を含む水溶液にヨウ化物イオンを加えるとCu^{+}に還元され，固体が沈殿する。たとえば，①硫酸銅(Ⅱ)水溶液に十分な量のヨウ化カリウム水溶液を加えると，白色のヨウ化銅(Ⅰ)の沈殿とヨウ素(I_2)が生じる。[注1)]生じたヨウ素の量を，チオ硫酸ナトリウム($Na_2S_2O_3$)などを用いて滴定すれば，もとの硫酸銅水溶液の濃度を決定できる。

一方,固体中の銅は $+1$ や $+2$ など様々な価数をとりうる。水溶液中と同様の反応を，銅を含む固体の化合物に適用すると，固体中に含まれる銅の量を決定できる。

これらを踏まえて，以下の実験１～５を行った。

実験１：固体の酸化銅(Ⅱ)に十分な量のヨウ化カリウム水溶液を加え，さらに塩酸を加えると，酸化銅(Ⅱ)は白色の沈殿へと変化した。ここにデンプン溶液を加えたところ，溶液は紫色になった。

実験２：固体の酸化銅(Ⅰ)に十分な量のヨウ化カリウム水溶液を加え，さらに塩酸を加えると，酸化銅(Ⅰ)は白色の沈殿へと変化した。ここにデンプン溶液を加えたところ，溶液の色に変化は見られなかった。

実験３：銅の粉末を空気中で徐々に加熱しながら質量変化を測定したところ，図１のようになった。ある温度 T_1 を越えたところで質量は増加しはじめ，②その後一定となった。さらに温度を上げると，温度 T_2 で質量は減少しはじめた。その後加熱をやめて急冷し，固体**A**を得た。**A**の質量は0.30gであった。

実験４：ヨウ素0.115gに十分な量のヨウ化カリウム水溶液を加え，この溶液中のヨウ素を$0.10\,mol\cdot L^{-1}$のチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定したところ，9.0mLで終点に達した。

実験５：A に十分な量のヨウ化カリウム水溶液を加え，さらに③塩酸を加えると，A は白色の沈殿へと変化し，溶液の色は褐色となった。④この溶液中のヨウ素を 0.10 mol･L^{-1} のチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定したところ，24.0mL で終点に達した。

注 1）　生じたヨウ素は，ヨウ化カリウム水溶液に三ヨウ化物イオンとなって溶ける。

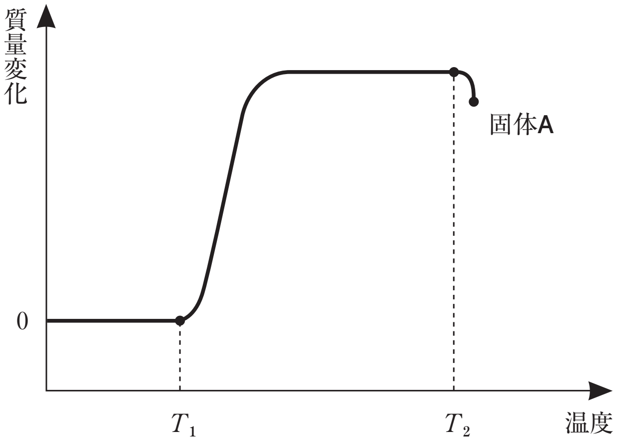

図１　銅の粉末を加熱した時の質量変化

〔問〕

ア　下線部①の化学反応式を記せ。

イ　下線部②でどのような物質が生じているか。化学式を記せ。

ウ　固体 A 中に含まれる物質は何か。また，そのように考えた理由を 30 字程度で述べよ。

エ　下線部③で，塩酸の代わりに硝酸を用いるのは適切でない。この理由を 30 字程度で説明せよ。

オ　下線部④で，溶液中に含まれるヨウ素(I_2)の物質量は何 mol か。有効数字 2 桁で答えよ。答えに至る過程も記すこと。

カ　固体 A の中に含まれる銅の含有率(質量パーセント)を有効数字 2 桁で答えよ。答えに至る過程も記すこと。

Ⅱ　次の文章を読み，問キ～シに答えよ。

ハロゲンの単体は⑤酸化力を有するため種々の金属と反応し，対応するハロゲン化物が生成する。また，ハロゲンの単体は H_2 とも反応し，ハロゲン化水素(HF，HCl，HBr，HI)が生成する。⑥ハロゲン化水素の沸点の序列は，HF(19.5℃)＞HI(−35.1℃)＞HBr(−67.1℃)＞HCl(−85.1℃)である。

フッ素は，天然には蛍石や氷晶石など，フッ化物イオンとして存在する。⑦ F_2 は水と激しく反応する。

Cl_2 は，工業的には塩化ナトリウムの電気分解などにより製造される。Cl_2 が初めて作られたのは，⑧酸化マンガン(Ⅳ)と濃塩酸の反応による(図２)。

Br_2 は，工業的には酸性溶液中で Cl_2 による臭化物イオンの酸化によって製造される。Br_2 は種々の⑨有機化合物の臭素化剤として用いられるが，Br_2 の取り扱いにくさが問題として挙げられる。そのため，適切な条件下で O_2 が臭化物イオンを Br_2 に酸化できることを利用して，反応中に Br_2 を発生させる臭素化法が開発されている。

I_2 も Cl_2 によるヨウ化物イオンの酸化によって製造される。I_2 は，有機化合物中の特定の官能基の検出，様々な滴定，⑩水分の定量などに用いられる。我が国は，ヨウ素の生産量，輸出量ともに世界第二位である。

〔問〕

キ　下線部⑤に関して，O_2 や S などの単体も酸化力を有する。O_2，S，F_2，I_2 を酸化力が強い順に並べよ。

ク　下線部⑥に関して，HF の沸点が他のハロゲン化水素の沸点に比べて高い理由を 20 字程度で説明せよ。

ケ　下線部⑦の化学反応式を記せ。

コ　下線部⑧の化学反応式を記せ。また，図２のような装置で純粋な Cl_2 を得たいときに，どのような精製装置，捕集装置(捕集方法)を用いるのが適切かを簡潔に説明せよ。精製装置に関しては，何をどのように除去するかを明確に記すこと。

サ　下線部⑨に関して，臭素化反応は有機化合物の不飽和度の決定にも利用される。二重結合を含む炭素数 20 の直鎖の炭化水素が 10.0g ある。この炭化水素に Br_2 を反応させると，質量が 33.3g になった。すべての二重結合が Br_2 と反応したとして，この炭化水素１分子に含まれる二重結合の数を整数で答えよ。答えに至る過程も記すこと。

シ　下線部⑩に関して，式(1)の反応が速やかに，かつ完全に進行することが知られている。[注2)]

$$I_2 + SO_2 + CH_3OH + H_2O \longrightarrow 2HI + HSO_4CH_3 \qquad (1)$$

この反応を利用して，購入したエタノール中に含まれる水分の定量を以下のように行った。

ビーカーに，十分な量のヨウ化物イオン，SO_2 を含むメタノール 90.0mL および購入したエタノール 10.0mL を加えた。この溶液に陽極，陰極を浸し，100mA の電流を 120 秒間流したところで，溶液に I_2 特有の色が観測された。一方，購入したエタノールを加えずに実験を行ったところ，電流を流し始めた直後に I_2 の色が観測された。購入したエタノール中の含水率（質量パーセント）を有効数字２桁で答えよ。答えに至る過程も記すこと。

ただし，陽極では，ヨウ化物イオンの酸化反応以外は起こらないものとする。陰極での反応は考えなくてよい。購入したエタノールの密度は $0.789\,g \cdot mL^{-1}$ とする。ファラデー定数は $F = 9.65 \times 10^4\,C \cdot mol^{-1}$ とする。

注２）　反応を効率よく進行させるためには塩基が必要であるが，酸化・還元反応に直接関わらないので，塩基を式(1)から除いて簡略化してある。

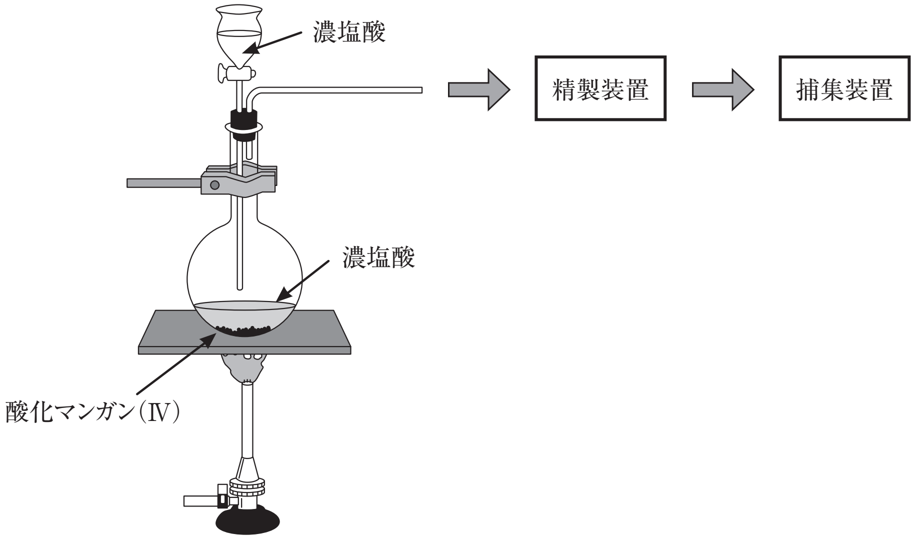

図２　実験室での Cl_2 の製造装置

第６講　解答

Ⅰ　ア　$2CuSO_4 + 4KI \longrightarrow 2CuI + 2K_2SO_4 + I_2$

　イ　CuO

　ウ　酸化銅（Ⅱ）と酸化銅（Ⅰ）（理由は講義）

　エ　硝酸が酸化剤として働き，正確な滴定がおこなえないため。

　オ　1.2×10^{-3}mol　（過程は講義）

　カ　83％　（過程は講義）

Ⅱ　キ　$F_2 > O_2 > I_2 > S$

　ク　フッ化水素は分子間に強い水素結合を形成するため。

　ケ　$2F_2 + 2H_2O \longrightarrow 4HF + O_2$

　コ　$MnO_2 + 4HCl \longrightarrow MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$　（論述は講義）

　サ　4個　（過程は講義）

　シ　1.4×10^{-2}％　（過程は講義）